

10/501996

Rec'd PCT/FPCT/JP02012567

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

29.11.02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 2月22日

REC'D 31 JAN 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-046711

[ST.10/C]:

[JP2002-046711]

出 願 人

Applicant(s):

住友チタニウム株式会社

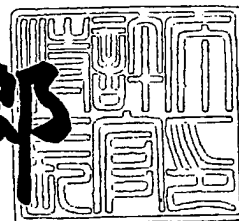
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 1月14日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3105709

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】	特許願
【整理番号】	D0195AP725
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C23C 14/10
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東浜 1 番地 住友チタニウム株式会社内
【氏名】	夏目 義丈
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東浜 1 番地 住友チタニウム株式会社内
【氏名】	小笠原 忠司
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東浜 1 番地 住友チタニウム株式会社内
【氏名】	渡辺 宗敏
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東浜 1 番地 住友チタニウム株式会社内
【氏名】	東 和臣
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東浜 1 番地 住友チタニウム株式会社内
【氏名】	岩瀬 敏治
【特許出願人】	
【識別番号】	397064944
【氏名又は名称】	住友チタニウム株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100103481

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 道雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083585

【弁理士】

【氏名又は名称】 穂上 照忠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038667

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 一酸化ケイ素の焼結体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化ケイ素系薄膜の成膜用材料として使用される一酸化ケイ素の焼結体であって、加熱温度が 1 3 0 0℃、圧力が 1 0 P a 以下の真空雰囲気下で前記焼結体の試料の熱重量測定を行ったとき、蒸発残渣が、測定前における試料の質量の 4 % 以下となることを特徴とする一酸化ケイ素の焼結体。

【請求項 2】

酸化ケイ素系薄膜の成膜用材料として使用される一酸化ケイ素の焼結体の製造方法であって、粒径 2 5 0  $\mu$  m 以上の Si O 粒をプレス成形後、またはプレス加圧しながら、非酸素雰囲気下で焼結することを特徴とする一酸化ケイ素の焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一酸化ケイ素の焼結体およびその製造方法に係り、より詳しくは、電気絶縁膜、機械保護膜、光学用保護膜および食品包装用ガスバリアなどに用いられる酸化ケイ素系薄膜の成膜に用いられる一酸化ケイ素の焼結体およびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一酸化ケイ素 (Si O)、二酸化ケイ素 (Si O<sub>2</sub>) などの酸化ケイ素系の薄膜は、電気絶縁性に優れ、機械的強度も高いため、各種の光学部品およびエレクトロニクス部品の保護膜やデバイスのバリア膜などとして使用されている。また、透明であり、ガスに対する遮断性にも優れるため、食品などの包装材料の表面被覆材としても利用される。

【0 0 0 3】

このような酸化ケイ素系薄膜の形成は、成膜材である酸化ケイ素を蒸着材とし

て加熱により蒸発させ基体に付着させて薄膜を形成する、いわゆる蒸着法によって行われるのが一般的である。酸化ケイ素の加熱には、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱、レーザー加熱など様々な方法が採用されるが、近年では生産性の向上のため、加熱源として電子ビームやプラズマなどを使用することが多い。

#### 【0004】

電子ビーム加熱やプラズマ加熱を利用した成膜では、電子ビームまたはプラズマを照射するための成膜材として、酸化ケイ素を円柱または角柱に成形し、ペレット状にする必要がある。

#### 【0005】

現在、酸化ケイ素系薄膜として二酸化ケイ素薄膜が主流となっているが、二酸化ケイ素は、基体との相性により密着性が必ずしもよくないため、一酸化ケイ素薄膜が好ましく用いられる場合がある。

#### 【0006】

一酸化ケイ素薄膜を形成するための成膜材は、例えば、特開昭63-166965号公報や特開昭63-310961号公報に開示されている。これらの公報によれば、成膜材に金属ケイ素と二酸化ケイ素を含有させることで、蒸着により一酸化ケイ素薄膜を形成するとしている。

#### 【0007】

しかしながら、これらの公報に開示された成膜材は、組成が不均一であり、蒸発特性も良好でないため、膜厚および組成が不均一となり、良好な一酸化ケイ素薄膜を形成することが困難である。

#### 【0008】

上述のような問題に対しては、一酸化ケイ素からなる成膜材を製造し、蒸着を行うことにより解決できる。例えば、特公昭38-12513号公報には、一酸化ケイ素を含有する成膜材およびその製造方法が開示されている。この公報に開示された発明によれば、一酸化ケイ素粒子とコロイド状ケイ素質溶液の混合物を所望の形状に圧縮し、酸素を含有する雰囲気中で焼成することで、一酸化ケイ素粒子をケイ素質材料により結合し、一酸化ケイ素の成膜材が得られる。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明が解決しようとする課題】

一酸化ケイ素は、蒸着に際し、二酸化ケイ素に比べ蒸発速度が高くなる。したがって、一酸化ケイ素の成膜材を用いれば、薄膜の成膜速度を高めることができる。

## 【 0 0 1 0 】

しかしながら、焼結により製造した一酸化ケイ素からなる成膜材の蒸発特性は、製造の際に使用する一酸化ケイ素粒子の粒径、製造方法などの諸条件に依存し、焼結前の一酸化ケイ素に比べ、焼結後の成膜材の蒸発速度は低下し、一酸化ケイ素からなる成膜材を用いたことによる薄膜の生産性向上は期待できない。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の課題は、蒸発速度の高い一酸化ケイ素の焼結体とその製造方法を提供することにある。

## 【 0 0 1 2 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、焼結しても蒸発速度を高く維持することができる一酸化ケイ素の焼結体とその製造方法について検討した。

## 【 0 0 1 3 】

まず、一酸化ケイ素の蒸発速度が焼結前後で異なるのは、一酸化ケイ素が焼結の際に、生成される組成に若干の変動が生ずるためである。二酸化ケイ素は、一酸化ケイ素に比べエネルギー的に安定な材料であり、二酸化ケイ素の蒸発速度は、一酸化ケイ素の蒸発速度に比べ低い。したがって、一酸化ケイ素の成膜材を製造した場合でも、一酸化ケイ素が局部的に酸化して、その一部が二酸化ケイ素に変化するために、蒸発速度の低下が起こることが推測される。

## 【 0 0 1 4 】

一酸化ケイ素の酸化は、空気中に放置したときの自然酸化や酸素雰囲気下での焼結の際に起こりうる。そこで、表面積が小さい一酸化ケイ素粒（SiO粒）を使用して自然酸化を防止し、さらにこのような一酸化ケイ素粒を非酸化雰囲気中で焼結すれば、一酸化ケイ素の酸化を極力抑制することができる。

## 【0015】

そして、このように製造した一酸化ケイ素の焼結体は、蒸発速度が高く、熱重量測定を行ったときの蒸発残渣が、極めて少なくなることを見いだした。

## 【0016】

本発明は、上述の知見に基づいて完成に至ったものであり、その要旨は、下記（１）を特徴とする一酸化ケイ素の焼結体および下記（２）を特徴とする一酸化ケイ素の焼結体の製造方法にある。

## 【0017】

（１）酸化ケイ素系薄膜の成膜用材料として使用される一酸化ケイ素の焼結体であって、加熱温度が $1300^{\circ}\text{C}$ 、圧力が $10\text{Pa}$ 以下の真空雰囲気下で前記焼結体の試料の熱重量測定を行ったとき、蒸発残渣が、測定前における試料の質量の $4\%$ 以下となることを特徴とする一酸化ケイ素の焼結体。

## 【0018】

（２）酸化ケイ素系薄膜の成膜用材料として使用される一酸化ケイ素の焼結体の製造方法であって、粒径 $250\mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}$ 粒をプレス成形後、またはプレス加圧しながら、非酸素雰囲気下で焼結する一酸化ケイ素の焼結体の製造方法。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、一酸化ケイ素の焼結体およびその製造方法に係る発明である。本発明の一酸化ケイ素の焼結体は、酸化ケイ素系薄膜を形成するための成膜用材料として使用することができる。酸化ケイ素系薄膜は、成膜材の材料と同じ一酸化ケイ素の薄膜である必要はなく、焼結体から蒸発した後、酸化したまたは酸化させた二酸化ケイ素などであってもよい。

## 【0020】

本発明の一酸化ケイ素の焼結体は、加熱温度が $1300^{\circ}\text{C}$ 、圧力が $10\text{Pa}$ 以下の真空雰囲気下で熱重量測定を行ったとき、その蒸発残渣が、測定前の質量の $4\%$ 以下となる。

## 【0021】

図１は、熱重量測定に用いる熱重量測定器の構成を説明した断面図である。熱

重量測定を行う際には、天秤1の一方に吊り下げられたルツボ2に測定試料3を装入する一方、天秤のもう一方に測定試料3と釣り合う質量を有する分銅4を配置する。熱重量測定器には、加熱炉5、ガス導入口6、ガス排気口7などが備えられており、これらにより、測定試料3の温度および雰囲気の調節を行う。

## 【0022】

測定試料3の蒸発により測定試料3の質量が減少した場合、均一な磁場内に設置されたフィードバックコイルに電流を流して電磁力を発生させ、分銅4との釣り合いを維持させる。このとき、電磁力と電流値は正比例の関係にあるので、電流値から測定試料3の質量変化を測定することができる。

## 【0023】

測定試料の温度を1300℃にし、雰囲気を10Pa以下の真空雰囲気として熱重量測定を行う。このとき、熱重量測定に際し、測定試料の温度のブレは避けられないが、温度のブレは、 $1300 \pm 50$ ℃の範囲で許容される。この条件で熱重量測定を行うと、焼結体の質量は、一酸化ケイ素の蒸発に伴い減少する。

## 【0024】

図2は、熱重量測定を行った場合の測定試料の質量変化の状況を示す図である。同図に示す測定は、測定試料の温度を室温から1300℃まで上昇させたものであり、同図では、測定前の測定試料の質量を100%とし、質量の変化を蒸発残渣率として示した。なお、同図に示した測定結果は、後述する実施例に示す表1の番号1および番号4の試料を測定したものである。同図に示すように、測定試料をルツボに装入し、温度を上昇させると、測定試料は蒸発を始め、一定の時間が経過すると、測定試料の質量が実質的に変化せず、恒量残渣として把握できる。本発明の一酸化ケイ素の焼結体では、このときの焼結体の蒸発残渣の質量、すなわち恒量残渣の質量が、測定前の質量の4%以下となる。

## 【0025】

この条件を満足すれば、一酸化ケイ素の蒸発速度は高く、蒸着による酸化ケイ素系薄膜の生産性を向上させることができる。蒸発残渣は、主として自然酸化や焼結時の酸化により形成された二酸化ケイ素であると考えられる。

## 【0026】



本発明の一酸化ケイ素の焼結体は、粒径  $250\text{ }\mu\text{m}$  以上の  $\text{SiO}$  粒をプレス成形後、またはプレス加圧しながら、非酸素雰囲気下で焼結することで製造ができる。

## 【0027】

焼結体の原材料としては、粒径  $250\text{ }\mu\text{m}$  以上の  $\text{SiO}$  粒を使用することが必要である。粒径  $250\text{ }\mu\text{m}$  未満の  $\text{SiO}$  粒では、 $\text{SiO}$  粒の表面積が大きく、自然酸化により粒表面に二酸化ケイ素が形成されるため、焼結体にこの二酸化ケイ素が反映され、蒸発速度が低下する。 $\text{SiO}$  粒の粒径は、 $2000\text{ }\mu\text{m}$  以下が好ましい。 $2000\text{ }\mu\text{m}$  超の場合には、プレス成形性、焼結性の低下が生じるからである。

## 【0028】

一酸化ケイ素の焼結体の製造に用いられる  $\text{SiO}$  粒の粒径は、 $250\text{ }\mu\text{m}$  以上であれば同程度にそろえる必要はない。 $250\text{ }\mu\text{m}$  以上の様々な粒径の  $\text{SiO}$  粒を混合して焼結することにより、焼結体の密度を高くすることができる。なお、焼結体の密度が約  $95\%$  以下であれば、 $\text{SiO}$  粒の粒径は、光学顕微鏡による断面観察により観察でき、焼結体の原材料として、粒径  $250\text{ }\mu\text{m}$  以上の  $\text{SiO}$  粒を使用したか否かを確認できる。

## 【0029】

このような  $\text{SiO}$  粒は、任意の形状にプレス成形後、またはプレス加圧しながら、非酸素雰囲気下で焼結する。プレス成形後、焼結する場合、プレスにより任意の形状に成形できれば、プレス成形の方法は、特に問われるものではない。 $\text{SiO}$  粒同士の接合性が悪い場合には、 $\text{SiO}$  粒に少量の水を添加し、プレス成形後、脱水処理により水を除去するなどしてもよい。このとき、 $1\text{ cm}^2$  あたり  $300\sim 1500\text{ kg}$  程度の荷重を付加することで、 $\text{SiO}$  粒は互いに任意の形状に成形することができる。一方、プレス加圧しながら焼結する場合には、 $\text{SiO}$  粒が昇温するため、 $1\text{ cm}^2$  あたり  $100\sim 300\text{ kg}$  程度の荷重を付加すれば十分である。

## 【0030】

焼結は非酸化雰囲気下で行うことが必要である。非酸化雰囲気とは、酸素を含有しない雰囲気であり、例えば、真空雰囲気またはアルゴンガスなどの不活性雰

雰囲気である。特に真空雰囲気下で焼結を行った場合には、一酸化ケイ素の焼結体の蒸発速度は、焼結前のSiO粒の蒸発速度と変わらないため、焼結は真空雰囲気下で行うことが好ましい。酸素を含有する雰囲気下で焼結した場合には、SiO粒が酸化し、蒸発速度が低下する。

## 【0031】

焼結の温度については、SiO粒同士が結合し、その形状を維持できれば、特に問われるものではない。1200～1350℃で1時間以上焼結すれば、十分である。

## 【0032】

以上のように、自然酸化および焼結中のSiO粒の酸化を抑制すれば、蒸発速度の高い一酸化ケイ素の焼結体を製造することができる。

## 【0033】

## 【実施例】

本発明の焼結体の製造方法にしたがって、一酸化ケイ素の焼結体を製造した。

## 【0034】

表1は、一酸化ケイ素の焼結体の製造条件を示す表である。なお、同表には、比較のため、焼結の際の雰囲気を大気雰囲気としたもの（番号4）、本発明で規定するSiO粒の粒径より小さい粒径のSiO粒で製造したもの（番号5および番号6）についても、同様に製造条件を示した。

## 【0035】

【表 1】

番号	SiO 粒の粒径 ( $\mu\text{m}$ )	焼結方法	焼結 雰囲気	焼結条件	備考
1	250~1700	荷重 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ のプレス加圧しながら、焼結。	真空	$1200^\circ\text{C}$ $\times 1.5$ 時間	本発明例
2	1700~2000	荷重 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ のプレス加圧しながら、焼結。	真空	$1200^\circ\text{C}$ $\times 1.5$ 時間	
3	250~1700	SiO 粒に水を 5wt% 添加混合し、荷重 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス成形。脱水処理後、焼結。	Ar	$1350^\circ\text{C}$ $\times 1$ 時間	
4	250~1700	SiO 粒に水を 5wt% 添加混合し、荷重 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス成形。脱水処理後、焼結。	大気	$1200^\circ\text{C}$ $\times 1$ 時間	比較例
5	<45	SiO 粒に水を 5wt% 添加混合し、荷重 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス成形。脱水処理後、焼結。	Ar	$1200^\circ\text{C}$ $\times 1$ 時間	
6	<150	荷重 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ のプレス加圧しながら、焼結。	真空	$1250^\circ\text{C}$ $\times 1.5$ 時間	

## 【0036】

焼結体は、図 1 に示した熱重量測定器により、加熱温度が  $1300^\circ\text{C}$ 、圧力が  $1.0\text{Pa}$  以下の真空雰囲気下で熱重量測定した。ここで、 $1300^\circ\text{C}$  は、測定試料から約  $1\text{mm}$  離れた距離における温度を熱電対 8 で測定した温度であり、実質的に測定試料はこの温度に加熱されていると考えられる。熱重量測定によって得られたデータを整理し、時間に対する質量変化から蒸発速度を、また実質的に焼結体の質量変化がなくなったときの質量を蒸発残渣の質量として、測定前の質量との質量割合（蒸発残渣率）について計算した。

## 【0037】

また、同焼結体に電子ビームを照射して蒸発させ、基体に酸化ケイ素系薄膜を蒸着形成し、成膜速度を評価した。

## 【0038】

図 3 は、電子ビーム蒸着装置の構成を模式的に示した図である。同図に示すように、チャンバー 11 に設置された水冷銅ルツボ 12 に電子ビームの成膜材となる焼結体 13 を配し、チャンバー 11 内を排気しながら、電子ビーム 14 を焼結体 13 に照射し、焼結体 13 から  $30\text{cm}$  離れたガラス製基板 15 に一酸化ケイ素を蒸着させ酸化ケイ素系薄膜を形成した。このとき、チャンバー 11 内の真空度を  $0.04\text{Pa}$  以下に、電子ビームの出力を  $0.8\text{W}$  とした。得られた薄膜は、その厚みを薄膜計

により測定し、蒸着時間から、成膜速度を算出した。

【0039】

表2は、本発明の焼結体の製造方法にしたがって製造した一酸化ケイ素の焼結体および比較のために製造した同焼結体の蒸発残渣率、蒸発速度および電子ビーム蒸着による成膜速度を示した表である。なお、表2における番号は、表1の番号に対応する。

【0040】

【表2】

番号	蒸発残渣率 (%)	蒸発速度 (g/sec)	電子ビーム蒸着による成膜速度 (nm/sec)	備考
1	2	0.52	28.0	本発明例
2	1	0.55	26.8	
3	2	0.25	20.0	
4	40	0.15	2.8	比較例
5	15	0.17	5.9	
6	5	0.21	15.0	

【0041】

本発明の焼結体の製造方法にしたがって製造した一酸化ケイ素の焼結体については、蒸発残渣率が1～2%と低く、蒸着速度も高い。また、実際に基板への成膜速度も高く、酸化ケイ素系薄膜の生産性の向上が期待できる。特に、プレス加圧しながら、真空雰囲気下で焼結することにより製造した一酸化ケイ素の焼結体は、極めて蒸発速度が高く、より高い生産性の向上が期待できる。

【0042】

一方、焼結を大気雰囲気下で行った場合の一酸化ケイ素の焼結体（番号4）は、蒸発残渣率が40%と極めて高く、蒸発速度、成膜速度も極めて低いものとなった。これは、焼結中に大気に含まれる酸素が一酸化ケイ素と反応し、二酸化ケイ素を形成したことによる。

【0043】

また、本発明で規定するSiO<sub>2</sub>粒の粒径より小さい粒径のSiO<sub>2</sub>粒で製造した一酸化ケイ素の焼結体（番号5および番号6）についても、蒸発残渣率が高く、蒸発速度、成膜速度も低いものとなった。これらに関しては、非酸素雰囲気下で焼結

を行っているにもかかわらず、このような結果となったことから、SiO粒の表面が自然酸化され、SiO粒中に含有する二酸化ケイ素が多くなったためである。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

本発明の一酸化ケイ素の焼結体は、蒸発速度が高く、成膜材として用いれば、酸化ケイ素系薄膜の生産性の向上を期待できる。また、本発明の一酸化ケイ素の焼結体の製造方法を用いれば、一酸化ケイ素の酸化を極力抑制でき、高い蒸発速度を有する焼結体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

【図 2】

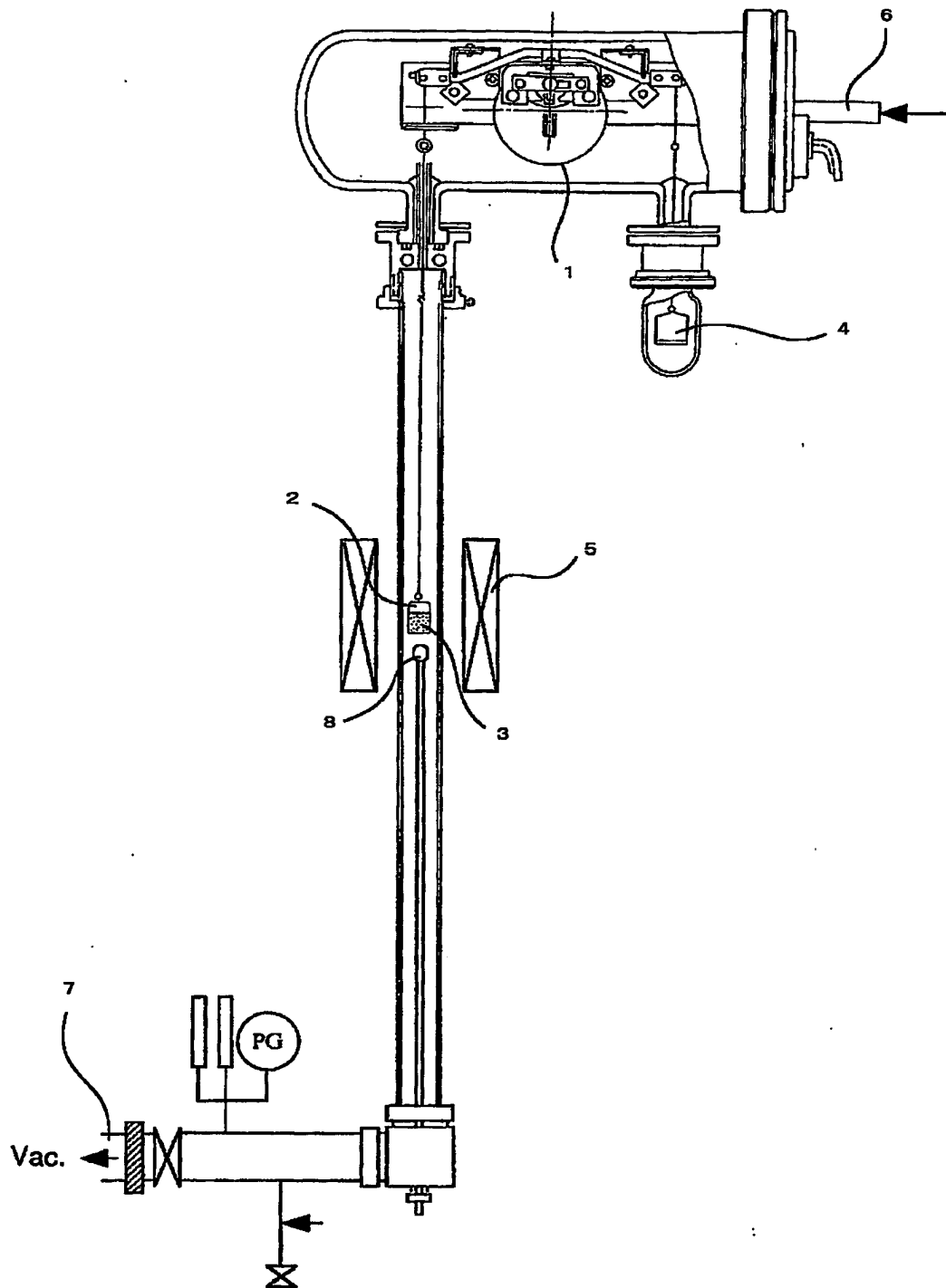
【図 3】

【符号の説明】

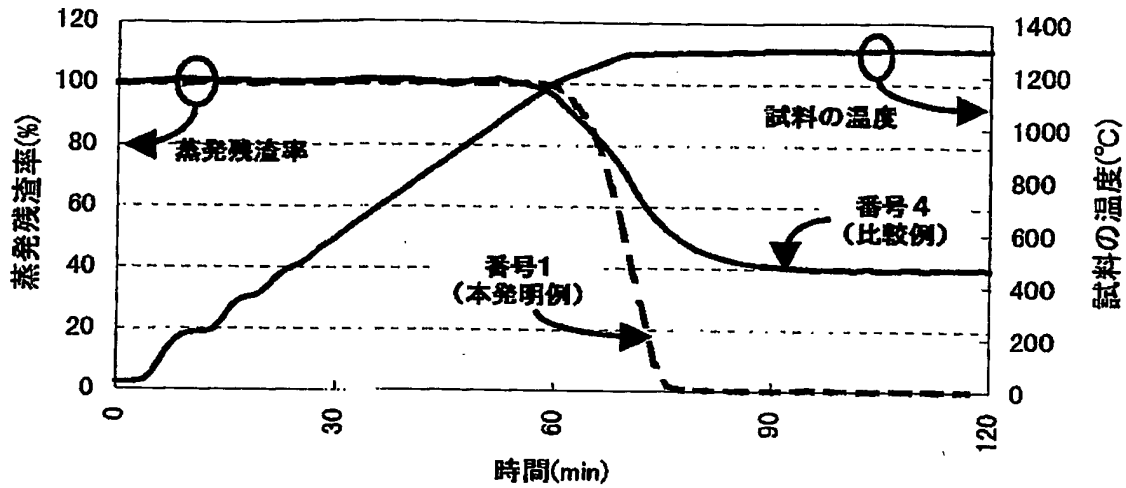
- 1 天秤
- 2 ルツボ
- 3 測定試料
- 4 分銅
- 5 加熱炉
- 6 ガス導入口
- 7 ガス排気口
- 8 熱電対
- 1 1 チャンバー
- 1 2 水冷銅ルツボ
- 1 3 焼結体
- 1 4 電子ビーム
- 1 5 基板

【書類名】 図面

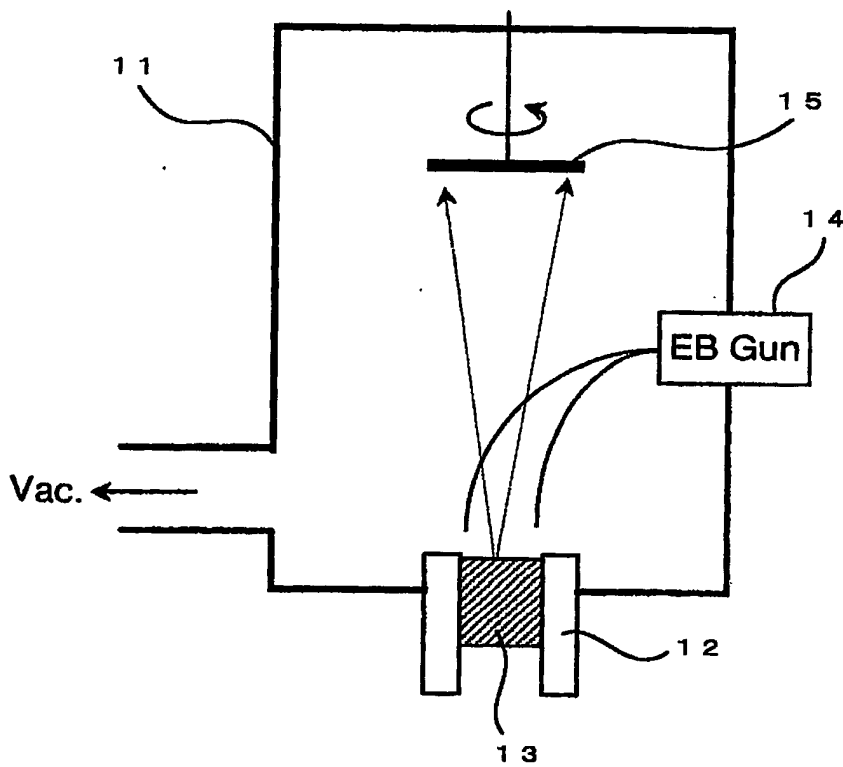
【図1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

蒸発速度の高い一酸化ケイ素の焼結体とその製造方法の提供。

【解決手段】

酸化ケイ素系薄膜の成膜用材料として使用される一酸化ケイ素の焼結体であって、加熱温度が1300℃、圧力が10Pa以下の真空雰囲気下で焼結体の試料の熱重量測定を行ったとき、蒸発残渣が、測定前における試料の質量の4%以下となる一酸化ケイ素の焼結体。

このような焼結体は、粒径250μm以上のSiO<sub>2</sub>粒をプレス成形後、またはプレス加圧しながら、非酸素雰囲気下で焼結することによって製造できる。

【選択図】 図1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-046711
受付番号	50200248438
書類名	特許願
担当官	第五担当上席
作成日	平成14年 2月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 2月22日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397064944]

1. 変更年月日 2002年 1月18日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 兵庫県尼崎市東浜町1番地  
氏 名 住友チタニウム株式会社